

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302233

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

C07C211/52
A01N 33/06
C07C217/84

(21)Application number : 11-037500

(71)Applicant : NIPPON NOHYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.1999

(72)Inventor : TONISHI MASANORI

KONO EIJI

NAKAO ISAMI

SEO AKIRA

(30)Priority

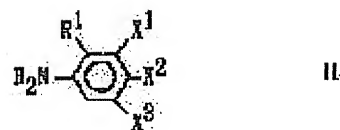
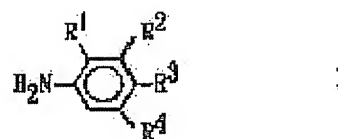
Priority number : 10 51351 Priority date : 17.02.1998 Priority country : JP

(54) FLUORINE-CONTAINING ANILINE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound useful as an intermediate for agrochemicals and chemicals, etc., especially agricultural and horticultural insecticides, etc.

SOLUTION: This compound is represented by formula I (R1 is a halogen, a 1-6C alkyl, a 1-6C alkoxy or the like; R2 to R4 are each H or a 2-6C perfluoroalkyl, with the proviso that R4 is pentafluoroethyl or the like when R1 is F atom and R2 and R3 are each H), e.g. 2-methyl-4-pentafluoroethylaniline. Furthermore, the compound represented by formula I is preferably obtained by reacting an aniline derivative represented by formula II



(X1, X2 and X3 are each H, I or Br, with the proviso that X1, X2 and X3 are not simultaneously H) with a

perfluoroalkyl iodide such as R2-I in the presence of an activated copper powder and an inert solvent such as N,N-dimethylformamide at a reactional temperature within the range of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302233

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 211/52

C 0 7 C 211/52

A 0 1 N 33/06

A 0 1 N 33/06

C 0 7 C 217/84

C 0 7 C 217/84

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-37500

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月16日

(31) 優先権主張番号 特願平10-51351

(32) 優先日 平10(1998) 2 月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000232623

日本農薬株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 遠西 正範

大阪府堺市北野田296- 1 -201

(72) 発明者 河野 栄司

大阪府羽曳野市誉田 7 -756- 2 , 302

(72) 発明者 中尾 勇美

大阪府河内長野市原町270

(72) 発明者 瀬尾 明

和歌山県橋本市紀見ヶ丘 2 丁目 3 番19号

(74) 代理人 弁理士 萼 経夫 (外 2 名)

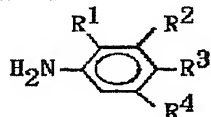
(54) 【発明の名称】 含フッ素アニリン化合物

(57) 【要約】

【課題】 医薬、農薬及び化学品等の中間体として有用な新規な含フッ素アニリン化合物の提供。

【解決手段】 一般式(I)

【化 1】



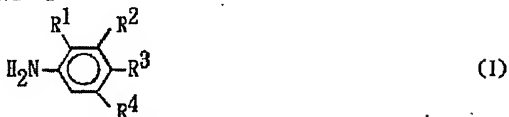
(I)

(式中、R¹はハロゲン、C₁-C₆ アルキル、C₁-C₆ アルキコキシ、トリフルオロメチル基を示し、R²、R³及びR⁴はH又はC₂-C₆ パーフルオロアルキルを示す。但し、R²、R³及びR⁴は同時にHを示すことはなく、R¹がFを示し、R²及びR⁴がHを示す場合、R³はペンタフルオロエチル又はn-ヘプタフルオロプロピルを除く。)で表される含フッ素アニリン化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式(I)

【化 1】



(式中、R¹はハロゲン原子、C₁-C₆ アルキル基、C₁-C₆ アルキコキシ基又はトリフルオロメチル基を示し、R²、R³及びR⁴は水素原子又はC₂-C₆ パーフルオロアルキル基を示す。但し、R²、R³及びR⁴は同時に水素原子を示すことはなく、R¹がフッ素原子を示し、R²及びR⁴が水素原子を示す場合、R³はペンタフルオロエチル基又はn-ヘptaフルオロプロピル基を除く。)で表される含フッ素アニリン化合物。

【請求項 2】 R¹がC₁-C₆ アルキル基である請求項 1 記載の含フッ素アニリン化合物。

【請求項 3】 R¹が塩素原子又は臭素原子である請求項 1 記載の含フッ素アニリン化合物。

【請求項 4】 R¹がフッ素原子を示し、R²及びR⁴が水素原子を示し、R³がヘptaフルオロプロパン-2-イル基を示す請求項 1 記載の含フッ素アニリン化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医薬、農薬及び化学品等の中間体として有用な文献未記載の新規な含フッ素アニリン化合物に関し、特に特願平 9-339393 号として出願の農園芸用殺虫剤の原料化合物として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】特開昭 63-99046 号公報及び特開平 6-184065 号公報には本発明の含フッ素アニリン化合物と類似のアニリン類がベンゾイル尿素系殺虫剤の中間体として有用であることが記載されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(I)

【化 2】



(式中、R¹はハロゲン原子、C₁-C₆ アルキル基、C₁-C₆ アルキコキシ基又はトリフルオロメチル基を示し、R²、

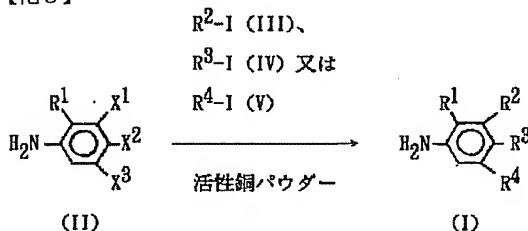
R³及びR⁴は水素原子又はC₂-C₆ パーフルオロアルキル基を示す。但し、R²、R³及びR⁴は同時に水素原子を示すことはなく、R¹がフッ素原子を示し、R²及びR⁴が水素原子を示す場合、R³はペンタフルオロエチル基又はn-ヘptaフルオロプロピル基を除く。)で表される含フッ素アニリン化合物に関するものである。

【0004】

【発明の実施の形態】本発明の含フッ素アニリン化合物は、例えば下記に示す製造方法により製造することができる。

【0005】製造方法 1.

【化 3】

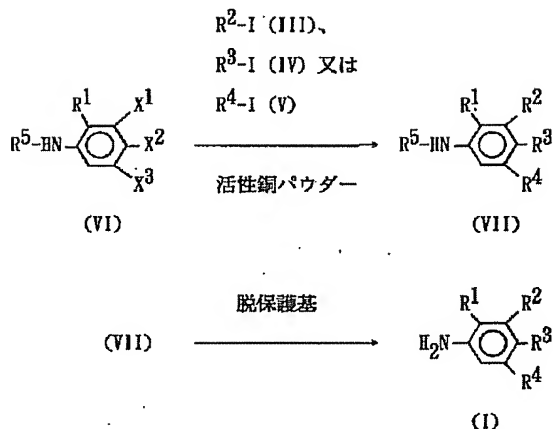


(式中、X¹、X²及びX³は水素原子、フッ素原子又は臭素原子を示す。但し、X¹、X²及びX³は同時に水素原子を示すことはない。R¹、R²、R³及びR⁴は前記に同じ。)

【0006】一般式(II)で表されるアニリン誘導体を活性銅パウダー及び不活性溶媒の存在下、一般式(III)、一般式(IV)又は一般式(V)で表される沃化パーフルオロアルキルと反応させることにより、一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物を製造することができる。一般式(III)、(IV)又は(V)で表される沃化パーフルオロアルキル及び活性銅パウダーの使用量は一般式(II)で表されるアニリン誘導体に対して通常 1~5 倍量の範囲から適宜選択して使用すれば良い。本反応で使用する不活性溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しない不活性溶媒であれば良く、例えばN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒を使用することができる。反応温度は室温~200℃の範囲で適宜行うことができる。反応終了後、目的物を含む反応系から常法により単離すれば良く、必要に応じてシリカゲルクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の方法により精製することができる。本反応はBull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2141-2144 (1992)に記載の方法に準じて製造することができる。

【0007】製造方法 2.

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^1 、 X^2 及び X^3 は前記に同じくし、 R^5 はアシル基等の保護基を示す。)

【0008】一般式(VI)で表されるアシルアニリン誘導体を活性銅パウダー及び不活性溶媒の存在下、一般式(III)、一般式(IV)又は一般式(V)で表される沃化パーフルオロアルキルと反応させて一般式(VII)で表されるアシルアニリン誘導体とし、該アシルアニリン誘導体(VII)を単離し、又は単離せずして脱アシル化反応することにより、一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物を製造することができる。

①. 一般式(VI)→一般式(VII)

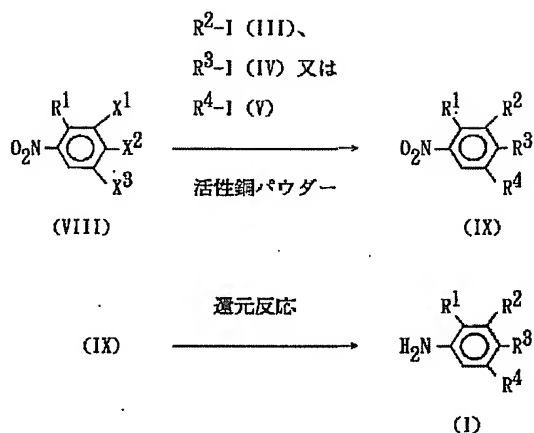
本反応は製造方法1に従って製造することができる。

②. 一般式(VII)→一般式(I)

本反応は、通常酸性条件下で行われ、酸としては、例えば5～35%塩酸水溶液等の鉱酸水溶液が使用され、必要に応じてメタノール、エタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル等の不活性溶媒を併用することができる。反応温度は室温～使用する溶媒の沸点域の範囲で行うことができる。製造方法1と同様に後処理することにより目的物を製造することができる。

【0009】製造方法3.

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^1 、 X^2 及び X^3 は前記に同じ。)

【0010】一般式(VIII)で表されるニトロベンゼン誘導体を活性銅パウダー及び不活性溶媒の存在下、一般式(III)、一般式(IV)又は一般式(V)で表される沃化パーフルオロアルキルと反応させて一般式(IX)で表されるニトロベンゼン誘導体とし、該ニトロベンゼン誘導体(IX)を単離し、又は単離せずして還元化反応することにより、一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物を製造することができる。

①. 一般式(VIII)→一般式(IX)

本反応は製造方法1に従って製造することができる。

②. 一般式(IX)→一般式(I)

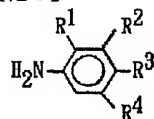
本還元反応は通常、アルコール溶媒中で1～5%の重量比の5%パラジウムカーボン等の触媒存在下に接触水素添加するか、又はエタノール等の溶媒中、塩化第一スズの塩酸水溶液で還元することにより目的物を製造することができる。本反応は日本化学会誌、1973、2351に記載の方法に準じて製造することができる。

【0011】以下に本発明の一般式(I)で表される含フッ素アニリン化合物の代表例を第1表に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。下表中「i」

はイソを示す。

一般式(I)

【化6】



(I)

【0012】

【表1】

第1表

No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	物性又は ¹ H-NMR(δ , ppm)
1	CH ₃	H	H	C ₂ F ₅	2.21(s. 3H), 3.84(br. 2H), 6.86(s. 1H), 6.91(d. 1H), 7.15(d. 1H).
2	CH ₃	H	H	i-C ₃ F ₇	b. p. 95-105°C/10mmHg b. p. 100-110 °C/10mmHg 2.20(s. 3H), 3.9(br. 2H), 6.70(d. 1H), 7.22-7.27(m. 2H). 2.19(s. 3H), 4.2(br. 2H), 6.70(d. 1H), 7.20-7.26(m. 2H). 2.22(s. 3H), 3.83(br. 2H), 6.86(d. 1H), 6.99(d. 1H), 7.12(t. 1H).
3	CH ₃	H	C ₂ F ₅	H	
4	CH ₃	H	i-C ₃ F ₇	H	
5	CH ₃	H	n-C ₃ F ₇	H	
6	CH ₃	H	n-C ₄ F ₉	H	
7	CH ₃	H	CF(CF ₃) -C ₂ F ₅	H	4.4(br. 2H), 6.8(d. 1H), 7.27(dd. 1H), 7.47(d. 1H).
8	CH ₃	C ₂ F ₅	H	H	
9	CH ₃	i-C ₃ F ₇	H	H	
10	F	H	i-C ₃ F ₇	H	
11	Cl	H	C ₂ F ₅	H	

【0013】

【表2】

第1表 (続き)

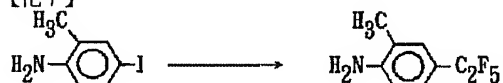
No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	物性又は ¹ H-NMR(δ, ppm)
12	Cl	H	i-C ₃ F ₇	H	4.5(br. 2H), 7.41(s. 1H), 7.81(d. 1H), 8.05(d. 1H).
13	Cl	H	n-C ₃ F ₇	H	4.1(br. 2H), 6.83(d. 1H), 7.24(d. 1H), 7.43(s. 1H).
14	Br	H	C ₂ F ₅	H	
15	OCH ₃	H	C ₂ F ₅	H	3.85(br. 2H), 3.93(s. 3H), 6.72(d. 1H), 6.92(s. 1H), 7.03(d. 1H).
16	OCH ₃	H	i-C ₃ F ₇	H	
17	OC ₂ H ₅	H	i-C ₃ F ₇	H	
18	C ₂ H ₅	H	C ₂ F ₅	H	1.29(t. 3H), 2.52(q. 2H), 3.95(br. 2H), 6.8(d. 1H), 7.2-7.26(m. 2H).
19	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ F ₇	H	
20	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ F ₇	H	
21	n-C ₄ H ₉	H	C ₂ F ₅	H	0.9(t. 3H), 1.4(q. 2H), 1.6(q. 2H), 2.5(t. 2H), 3.95(br. 2H), 6.69(d. 2H), 7.19-7.21(m. 2H).
22	CF ₃	H	C ₂ F ₅	H	4.52(br. 2H), 6.81(d. 1H), 7.48(d. 1H), 7.63(br. 1H).
23	CF ₃	H	i-C ₃ F ₇	H	

【0014】

【実施例】以下に本発明の代表的な実施例、参考例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1. 2-メチル-4-ペンタフルオロエチルアニリン(化合物No3)の製造。

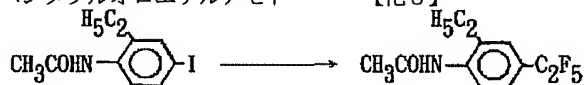
【化7】



物性: b. p. 95-105°C/10mmHg 収率: 87%

【0015】実施例2.

2-1. 2-エチル-4-ペンタフルオロエチルアセト

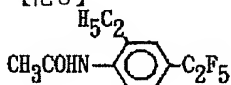


2-エチル-4-ヨードアセトアニリド4.0g(0.0138モル)、銅粉1.8g、ヨードペンタフルオロエタン5.1g及びDMSO40mlをオートクレーブに入れ、内温を120°Cに保ちながら6時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、氷水200ml中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的物を酢酸エチル200mlで抽出した。抽出液を水洗

2-メチル-4-ヨードアニリン11.7g(0.05モル)、銅粉6.4g、ヨードペンタフルオロエタン18.5g及びDMSO100mlをオートクレーブに入れ、内温を120°Cに保ちながら6時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、氷水500ml中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的物を酢酸エチル300mlで抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣を減圧蒸留により精製し、目的物9.8gを得た。

アニリドの製造。

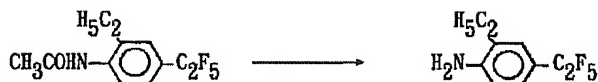
【化8】



し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物0.7g(収率:18%)を得た。

【0016】2-2. 2-エチル-4-ペンタフルオロエチルアニリン(化合物No18)の製造。

【化9】



2-エチル-4-ペンタフルオロエチルアセトアニリド
0.6 g (2.1 ミリモル) を 6 N 塩酸水溶液 10 ml
に加え、2 時間加熱還流下に反応を行った。反応終了
後、反応液を氷冷し、10%水酸化ナトリウム水溶液で

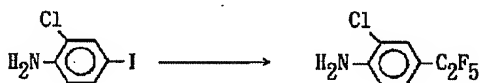
中和し、目的物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を水洗
し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮すること
により、目的物 0.4 g を得た。

物性: $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$: 1.29(t, 3H), 2.52(q, 2H), 3.95(br, 2H),
6.8(d, 1H), 7.2-7.26(m, 2H).

収率: 80%

【0017】実施例 3. 2-クロロ-4-ペンタフルオ
ロエチルアニリン (化合物 No 11) の製造。

【化 10】



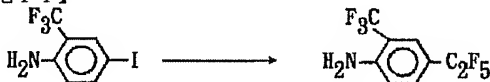
2-クロロ-4-ヨードアニリン 5.0 g (19.7 ミ
リモル)、銅粉 2.8 g、ヨードペンタフルオロエタン

物性: $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$: 4.4(br, 2H), 6.8(d, 1H), 7.27(dd, 1H),
7.47(d, 1H).

収率: 87%

【0018】実施例 4. 2-トリフルオロメチル-4-
ペンタフルオロエチルアニリン (化合物 No 22) の製
造。

【化 11】



2-トリフルオロ-4-ヨードアニリン 6.0 g (2
0.9 モル)、銅粉 2.8 g、ヨードペンタフルオロエ

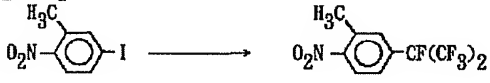
物性: $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$: 4.52(br, 2H), 6.81(d, 1H), 7.27(dd, 1H),
7.48(d, 1H), 7.63(br, 1H).

収率: 67%

【0019】実施例 5.

5-1. 2-メチル-4-(ヘプタフルオロプロパン-
2-イル)ニトロベンゼンの製造。

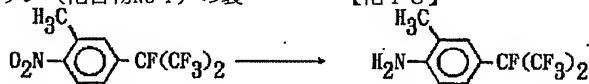
【化 12】



4-ヨード-2-メチルニトロベンゼン 12.0 g

物性: b. p. 120-125/10 mmHg 収率: 82%

【0020】5-2. 2-メチル-4-(ヘプタフルオ
ロプロパン-2-イル)アニリン (化合物 No 4) の製



2-メチル-4-(ヘプタフルオロプロパン-2-イ

ル)ニトロベンゼン 11.4 g (0.0374 モル) を

10.0 g 及び DMF 50 ml をオートクレーブに入
れ、内温を 135℃ に保ちながら 20 時間攪拌下に反
応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、氷水 20
0 ml 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的
物を酢酸エチル 200 ml で抽出した。抽出液を水洗
し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣をシリ
カゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物
4.2 g を得た。

タン 1.1 g 及び DMF 40 ml をオートクレーブに
入れ、内温を 135℃ に保ちながら 7 時間攪拌下に反
応を行った。反応終了後、反応液を室温に戻し、氷水 20
0 ml 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶物を除き、目的
物を酢酸エチル 200 ml で抽出した。抽出液を水洗
し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、残渣をシリ
カゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物
3.9 g を得た。

(0.0456 モル)、銅粉 11.6 g、2-ヨードヘ
プタフルオロプロパン 40 g 及び DMF 200 ml をオ
ートクレーブに入れ、内温を 140℃ に保ちながら 6 時
間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温に
戻し、氷水 600 ml 中に注ぎ、十分攪拌した後、不溶
物を除き、目的物をヘキサン 300 ml で抽出した。抽
出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、
減圧蒸留により精製し、目的物 11.4 g を得た。

エタノール60mlに溶解し、該溶液に氷冷下、塩酸40mlに $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 29.5gを溶解した溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、2時間室温下で反応を行った。反応終了後、反応液を氷水200ml中に注ぎ、氷冷下に40%水酸化ナトリウム水溶液を加

物性：b. p. 100-110/10mmHg 収率：95%

【0021】参考例1. 3-ブロモ-N¹-(4-ノナフルオロブチル-2-メチルフェニル)-N²-イソプロピル-フタル酸ジアミドの製造（以下参考化合物という）。6-ブロモ-N-イソプロピル-フタル酸イソイミド0.54gをテトラヒドロフラン10mlに溶解し、該溶液に4-ノナフルオロブチル-2-メチルアニリン0.65gを加えて1時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応液の溶媒を減圧下に留去し、得られた残渣をエーテル-n-ヘキサンで洗浄することにより、目的物1.1gを得た。

物性：m. p. 190-191℃ 収率94%

無処理区孵化虫数-処理区孵化虫数

補正死虫率(%) = $\frac{\text{無処理区孵化虫数} - \text{処理区孵化虫数}}{\text{無処理区孵化虫数}} \times 100$

結果は、参考化合物は100%の死虫率を示した。

【0023】参考例3. ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*) に対する殺虫試験

参考化合物を有効成分とする薬剤を500ppmに希釈した薬液にキャベツ葉片（品種：四季稈）を約30秒間浸漬し、風乾後に湿潤濾紙を敷いた直径9cmのプラス

えて中和した後、更に均一溶液となるまで40%水酸化ナトリウム水溶液を加え、エーテル100mlで目的物を抽出した。抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濃縮後、減圧蒸留により精製し、目的物9.8gを得た。

【0022】参考例2. コナガ (*Plutella xylostella*) に対する殺虫試験

ハクサイの実生にコナガの成虫を放飼して産卵させ、放飼2日後に産下卵の付いたハクサイの実生を参考化合物を有効成分とする薬剤を500ppmに希釈した薬液に約30秒間浸漬し、風乾後に25℃の恒温室に静置した。薬液浸漬6日後に孵化虫数を調査し、下記の式により死虫率を算出し、下記の基準に従って判定を行った。

1区3連制

【数1】

無処理区孵化虫数

チックシャーレに入れ、ハスモンヨトウ3令幼虫を接種した後、25℃、湿度70%の恒温室に静置した。接種4日後に生死虫数を調査し、参考例2に従って死虫率を算出した。1区10頭3連制

結果は、参考化合物は100%の死虫率を示した。